Agilent J&W DB-5ms ウルトライナート キャピラリ GC カラムによる 多環芳香族炭化水素 (PAH) の分析

アプリケーション

環境および食品分析

著者

Kenneth Lynam、Doris Smith
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

概要

アジレントは、GC カラムの不活性をより効果的に評価するための新しい品質テストを開発しました。この新しい品質テストでは、反応性の高いプローブを意図的に使用し、カラムの不活性と品質を徹底的に調べています。1 -プロピオン酸、4 -ピコリン、リン酸トリメチルといった反応性の高いプローブを用いて、各カラムの不活性度を検証しました。

微量および超微量の多環芳香族炭化水素 (PAH) 分析は、世界中の環境分析や食品分析に欠かせない分析手法です。本アプリケーションでは、電子衝撃イオン化シングル四重極質量分析法を用いて、微量PAH分析を実施しました。こうした難しい分析で精度を確保するためには、GC カラムの不活性さが高いことが重要になります。

はじめに

多環芳香族炭化水素 (PAH) は、環境中に一般的に存在する難分解性の物質で、おもに土壌や堆積物から検出されます。PAH 分子は化石燃料の燃焼と関連づけられることから、任意の地域における汚染源を特定するために用いられています。また、天然の PAH 源を調査し、地域的な情報を得るために、土壌の時間的分析も実施されています[1-2]。

PAH の毒性は、比較的毒性の低いものから高い発癌性を有するものまで多岐にわたり、食用油、焼肉および燻製肉製品、人体組織からも検出されます。PAH を含む食品の摂取による人体への影響は大きな問題になっています。感度の高い、信頼できる堅牢な PAH 分析手法の必要性が世界的に高まっています [3-5]。

PAH は、クロマトグラフシステム内の活性部位やコールドスポットに吸着する傾向があります。そのため、正確な分析が実施できないおそれがあります。本アプリケーションでは、不活性性能が確認されている GC キャピラリカラムを用いて、PAH 分析を実施しているため、結果の信頼性を下げるおそれのあるキャピラリ GC カラムの活性点は、ほぼすべて排除されています。

実験手法

本アプリケーションの一連の実験には、7683B オートサンプラを備えた Agilent 6890N GC/5975B MSD を使用しました。表 1 に、分析に使用したクロマトグラフィ条件を記載しています。表 2 に、実験に用いた器具や消耗品を記載しています。

表1.　クロマトグラフィ条件

GC：	Agilent 6890N/5973B MSD
サンプラ：	Agilent 7683B、5.0 µL シリンジ (アジレント部品番号 5188-5246)、1.0 µL スプリットレス注入、カラム上成分各 5 ng
キャリアガス：	ヘリウム45 cm/s、コンスタントフロー
注入口：	パルスドスプリットレス；300 °C、40 psi (0.2 分まで)、0.75 分でパージ流量 30 mL/分
注入口ライナ：	不活性処理済みデュアルテーパダイレクトコネクトライナ (アジレント部品番号G1544-80700)
カラム：	Agilent J&W DB-5msウルトライナート 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm (アジレント部品番号 122-5532UI)
オーブン：	55 °C (1分) — 25 °C/min — 320 °C (3分)
検出器：	MSD イオンソース 300 °C、四重極 180 °C、トランスファライン 280 °C、スキャン範囲 45〜450 AMU

表2.　使用した器具と消耗品

バイアル：	茶色スクリューキャップ (アジレント部品番号 5182-0716)
バイアルキャップ：	青色スクリューキャップ (アジレント部品番号 5282-0723)
バイアルインサート：	100 µL ガラス/ポリマーフィート (アジレント部品番号 5181-1270)
シリンジ：	5 µL (アジレント部品番号 5181-1273)
セプタム：	アドバンストグリーン (アジレント部品番号 5183-4759)
注入口ライナ：	不活性処理済みデュアルテーパダイレクトコネクトライナ (アジレント部品番号 G1544-80700)
フェラル：	内径 0.4 mm；85/15 ベスペル/グラファイト (アジレント部品番号 5181-3323)
20 倍ルーペ：	20 倍拡大ルーペ (アジレント部品番号 430-1020)

サンプル前処理

16成分のPAH標準混合物を使用しました (アジレント部品番号 8500-6035)。アセトンは、WR International (ウェストチェスター、PA 19380、米国) から購入した Burdick & Jackson Ultra Resiグレードのものを使用しました。入手したPAH原液濃度は500 µg/mLです。原液を1:50に希釈したのち、さらに希釈して濃度5、2、1、0.5、0.1、0.05 µg/mLの標準溶液を調製しました。すべての溶液は、クラスA容積測定ピペットとフラスコを用いて、アセトンで調製しました。

結果と考察

ウルトライナートカラムのベースライン不活性プロフィール

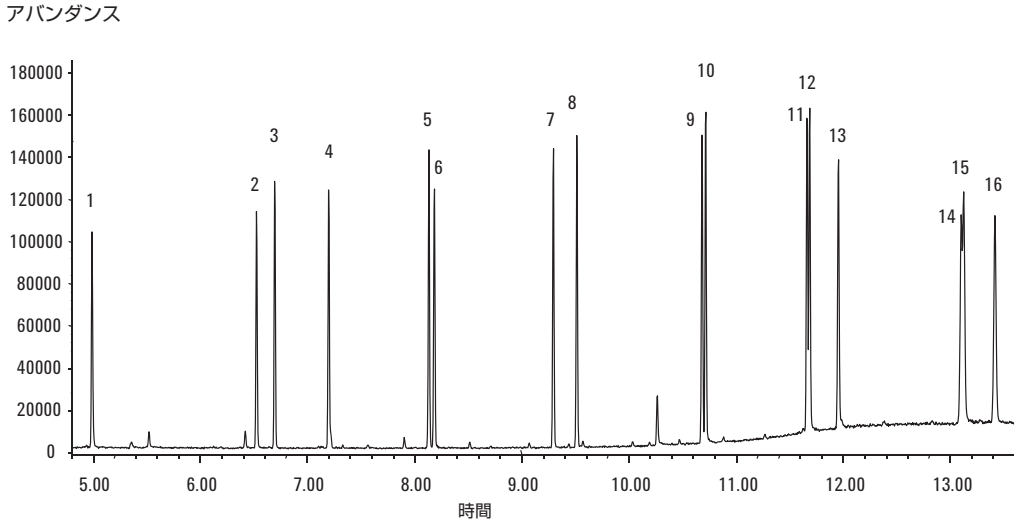
Agilent J&W ウルトライナートキャピラリ GC カラムシリーズの不活性評価に用いた基本的なアプローチは、反応性の高いプローブにより低濃度および低温でテストを実施するというものです [6]。この厳密なアプローチでは、Agilent J&W ウルトライナート GC カラムシリーズの各カラムについて、一貫したベースライン不活性プロフィールを作成します。その後、ベースライン不活性プロフィールを予測材料として使用し、本アプリケーションのPAHのように、微量の場合に活性部位に吸着する傾向のある化学活性が高い物質の分析を評価します。テスト用混合物質と、その他のアプリケーションの詳細については、それぞれ参考資料7と8に記載されています。

PAH 分析

本アプリケーションでは、Agilent J&W DB-5ms ウルトライナート30 m x 0.25 mm x 0.25 µm (部品番号 122-5532UI) カラムを用いて、濃度 0.05 µg/mL〜5 µg/mL の 16 成分の PAH 標準混合溶液を分析しました。すべての分析濃度において、各成分で優れた感度が観察されました。各 PAH について、15 分間の分析で優れた分離が得られました。ただし、インデノ [1,2,3-c,d] ピレンとジベンズ [a,h] アントラセンについては、部分的にのみ分離されました。図 1 に、0.5 µg/mL の標準溶液を注入した場合のトータルイオンクロマトグラムを示しています。条件は表 1 および 2 に記載されています。

ベンゾ [a] ピレンは、毒性が強いことから、分析対象となることが多い PAH です。図 2 では、この物質に注目し、本実験における最低濃度の標準溶液を注入して得られたトータルイオンクロマトグラムの一部を拡大しています。この図で示された S/N 比は、9:1 を上回っています。不活性電子衝撃イオン源を備えた Agilent 5975B MSD での実験では、スキャンモードのみを使用しました。

直線性は分析範囲全体を通じて良好で、すべての物質で R^2 値は 0.995 以上となりました。図3には、各分析対象物の相関係数と、ベンゾ [a] ピレンの直線回帰プロットの例を示しています。



1. ナフタレン
2. アセナフチレン
3. アセナフテン
4. フルオレン
5. フェナントレン
6. アントラセン
7. フルオランテン
8. ピレン
9. ベンズ[a]アントラセン
10. クリセン
11. ベンゾ[b]フルオランテン
12. ベンゾ[k]フルオランテン
13. ベンゾ[a]ピレン
14. インデノ[1,2,3-cd]ピレン
15. ジベンズ[a,h]アントラセン
16. ベンゾ[g,h,i]ペリレン

図1. 濃度 0.5 µg/mL の標準溶液 1 µL を Agilent J&W DB-5ms ウルトライナート 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm キャピラリ GC カラム (部品番号 122-5532UI) に注入して得られたトータルイオンクロマトグラム (スキャンモード)。カラム上の濃度は各成分あたり 0.5 ng です。

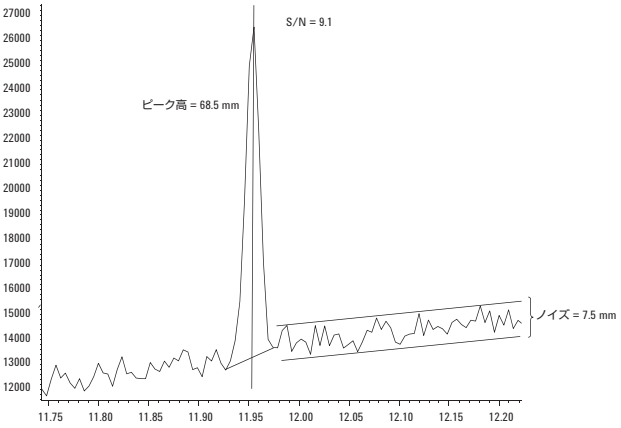


図2. 濃度 0.05 µg/mL の PAH 標準混合溶液 1 µL を注入して得られたトータルイオンクロマトグラムの拡大図。図のピークは、ベンゾ[a]ピレンのピークです。ベンゾ[a]ピレンは、毒性が強いことから、分析対象となることが多い PAH です。カラム上の濃度は各成分あたり0.05 ngです。

結論

本アプリケーションでは、Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートキャピラリ GC カラムを使用して、微量 PAH を 15 分で分析できることを示しました。分析した16種類の PAH すべてで優れた直線性が得られ、各成分のカラム上の濃度が 0.05 ng でも、R^2 値は 0.995 以上でした。カラム表面の不活性の高さにより、このような優れた直線性と R^2 値の高さが可能になりました。ウルトライナートカラムは化学活性の高い部位を持たないため、微量アプリケーションで優れた性能を発揮します。

本研究では、不活性電子衝撃イオン源を備えた Agilent 6890/5975B GC/MSD を、スキャンモードでのみ使用しました。このシステムでは、カラム上濃度 0.05 ng におけるベンゾ[a]ピレンの S/N 比は、9:1 を上回りました。この結果は、微量 PAH 分析における Agilent J&W DB- 5ms ウルトライナートカラムの威力をはっきりと示しています。本研究では、スキャンモードでも優れた PAH 感度が得られました。SIM/スキャンモードまたは SIM モードを組み合わせれば、さらに低い定量下限が得られるものと予想されます。また、アジレントの最新 GC/MS 製品である 7890A/5975C GC/MSD トリプルアクシスディテクタと Agilent J&W DB-5ms ウルトライナート GC キャピラリカラムを組み合わせても、同様に低い定量下限が得られることが期待できます。

	R^2
ナフタレン	1.000
アセナフチレン	0.999
アセナフテン	0.999
フルオレン	0.999
フェナントレン	0.999
アントラセン	0.999
フルオランテン	0.999
ピレン	0.999
ベンズ[a]アントラセン	0.998
クリセン	0.999
ベンゾ[b]フルオランテン	0.998
ベンゾ[k]フルオランテン	0.998
ベンゾ[a]ピレン	0.998
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	0.995
ジベンズ[a,h]アントラセン	0.998
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	0.997

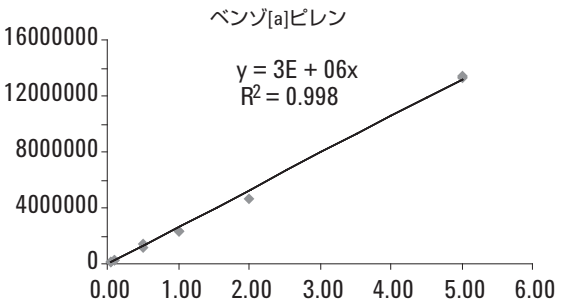


図3.　本研究で用いた濃度 0.05 µg/mL～5.0 µg/mL における 16 成分の相関係数と、直線回帰プロットの例

References

1. Wolfgang Wilcke, Martin Krauss, Grigorij Safronov, Alexej D. Fokin, and Martin Kaupenjohann, "Poylcyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Moscow Region – Concentrations, Temporal Trends, and Small-Scale Distribution," *Journal of Environmental Quality* 34: 1581–1590 (2005)
2. Mai Bixian, Fu Jiamo, Zhang Gan, Lin Zheng, Min Yushun, Sheng Guoying, and Wang Xingmin, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Pearl River and Estuary, China: Spatial and Temporal Distribution and Sources," *Applied Geochemistry,* volume 16, issues 11–12, August-September 2001, pages 1429–1445
3. Mike Szelewski,「6890/5975 inert GC/MSD を使用した同時 SIM/スキャン Scan 低濃度 PAH 分析」、資料番号 5989-4184JAJP, November 9, 2005
4. U.S. EPA Method 8270D, Revision 4, February 2007, "Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)"
5. Thomas Wenzl, Rupert Simon, Juliane Kleiner, and Elke Anklam, "Analytical Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Food and the Environment Needed for New Food Legislation in the European Union," *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 25, No. 7, 2006
6. Mitch Hastings, Allen K. Vickers, and Cameron George "Inertness Comparison of Sample of 5% Phenyldimethylpolysiloxane Columns," Poster Presentation, 54th Annual Pittsburg Conference, Orlando, FL, March 2003
7. "Agilent J&W Ultra Inert GC Columns: A New Tool to Battle Challenging Active Analytes," Agilent Technologies publication 5989-8685EN, May 29, 2008
8. Kenneth Lynam「不活性度性能テスト済み Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラムを使用した半揮発性分析」、資料番号 5989-8616JAJP, May 13, 2008

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2008

Printed in Japan
July 24, 2008
5989-9181JAJP

Agilent Technologies